

Изучение структуры и восстанавливающей способности нефтяных асфальтенов методами квантовой химии

Ральченко Е.А., Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф.,
Кочегина Е.В., Халикова З.С., Абсат З.Б.

Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова;
ул. Университетская, 28, г.Караганда, 100028, Республика Казахстан. Факс: 8-(7212) 34-19-40;
E-mail: irinamoroza@mail.ru

В работе в рамках полуэмпирического приближения AM1, входящего в квантово-химический пакет Gaussian-2003, выполнены расчеты молекулы и радикалов нефтяного асфальтена. Оценены энергетические параметры расчетных структур. Показаны возможность и вероятный механизм образования атомарного водорода в расплаве смолисто-асфальтеновых веществ.

Введение

В промышленной практике восстановления руд в настоящее время используются только твердые и газообразные восстановители. Однако их применение имеет ряд недостатков. Так угли и кокс, используемые в промышленных процессах магнетизирующего обжига в качестве восстановителей характеризуются высоким выносом восстановителя из печи, неравномерным восстановлением руды, высоким расходом восстановителя [1]. При использовании газообразных восстановителей недостатками являются: кратковременность контакта с рудой, низкая газопроницаемость неклассифицированной руды, сложность подвода газа в рудный слой [2].

Жидкие углеводороды обладают высокими восстановительными свойствами и могут быть применены в качестве альтернативы в процессе термической подготовки рудных материалов к металлургической переработке [3]. Экспериментально было показано, что более высокой восстанавливающей способностью характеризуется нефть с большим содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Молекулы смолисто-асфальтеновых веществ характеризуются наличием нафтеновых фрагментов, которые относительно легко дегидрируются с образованием активного водорода. Именно образующийся атомарный водород в дальнейшем играет роль активного восстанавливающего агента.

В литературе данных по теоретическому объяснению восстанавливающей способности смолисто-асфальтеновых веществ нами обнаружено не было. Целью настоящей работы мы ставили изучение структуры и теоретическое обоснование восстанавливающей способности нефтяных асфальтенов методами квантовой химии.

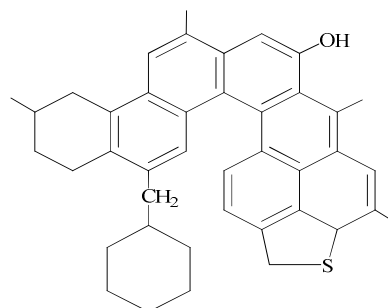
Экспериментальная часть

Сложность и разнообразие химического строения смолисто-асфальтеновых веществ затрудняет появление единых взглядов на строение структурных единиц содержащихся в усредненном

нефтяном продукте. Однако наглядность в представлении экспериментальных данных и необходимость теоретических выводов приводит к необходимости построения гипотетических моделей молекул смол и асфальтенов. Нефтяные асфальтены представляются плоскими структурными единицами, содержащими ароматические, алициклические кольца, имеющие заместители. Так Сергиенко С.Р., Хиллмен и Барнетт, основываясь на молекулярной массе, элементном анализе и структурно-групповых характеристиках, предложили различные модели молекул смол и асфальтенов [4, 5]. Эти структурные единицы ассоциируют в частицы таким образом, что плоскости, образованные ароматическими атомами углерода, подходят друг к другу на расстояние 0,35–0,37 мкм, в то время как алифатические цепи стоят друг от друга на 0,55–0,60 мкм [5].

На основании литературных данных в качестве исходной модели восстановительного агента мы использовали молекулу нефтяного асфальтена следующей структуры:

Для определения электронной структуры молекулы нефтяного асфальтена нами были выполнены квантово-химические расчеты с полной оптимизацией всех геометрических параметров частицы в рамках полуэмпирического приближения AM1 RHF, входящего в квантово-химический пакет Gaussian-2003 [6]. Визуализация расчетных структур была выполнена в графической оболочке GaussView.



(1)

Результаты и обсуждение

В результате оптимизации геометрии была получена структура молекулы нефтяного асфальтена,

представленная на рисунке 1. Нумерация атомов соответствует модели для полуэмпирических расчетов; для удобства обсуждения результатов расчетов циклы внутри молекулы нефтяного асфальтена пронумерованы от 1 до 9.

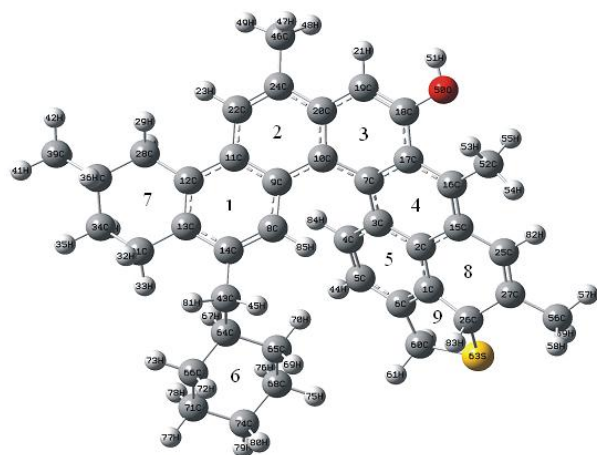


Рис. 1. Пространственная конфигурация молекулы нефтяного асфальтена

Пространственная конфигурация асфальтена включает полиароматические (1–5, 8), циклические (6–7) и гетероциклические (9) кольца. Циклы 1–5 представляют собой бензольные кольца, цикл 8 – не до конца ароматическую шестичленную структуру. Из рисунка 14 видно, что расчетная структура не является плоской, правая и левая части молекулы скручены под углом $\sim 45\text{--}50^\circ$ относительно друг друга. Данный эффект, по-видимому, обусловлен пространственными затруднениями, вызываемыми кольцевыми атомами водорода H84 и H85, для размещения которых требуется разворачивание колец 1 и 5 в разных плоскостях. Свой вклад в скручивание молекулы нефтяного асфальтена, возможно, также вносят отстраненное в пространстве от основной структуры неплоское объемное кольцо циклогексана 6 с одной стороны и метильные заместители в кольцах 4 и 8 с другой стороны.

Обращает на себя внимание расположение атома H83 в плоскости, ортогональной плоскости гетероцикла 9. Такое расположение атома водорода обусловлено пространственными затруднениями, возникшими вследствие образования поликольцевой структуры, в результате чего атом водорода H83 был вытеснен из плоскости колец. Можно предположить, что неспецифическая ориентация атома водорода H83 создает пространственные затруднения, что ведет к росту энергетических параметров системы и дестабилизации структуры. Вероятно, отщепление атома водорода H83 в положении C26 будет энергетически выгодным процессом.

Кроме того, в электронной структуре молекулы асфальтена могут быть выделены атомы водорода H82 и H62, отщепление которых может привести к делокализации π -связи в соответствующем цикле и стабилизации образующегося радикала

Для оценки возможности образования атомарного водорода в результате гомолитического разрыва

химической связи нами были выполнены расчеты энергетических параметров радикалов асфальтена, образующихся при отщеплении атома водорода в различных положениях:

- радикал 1: отщепление атома водорода в положении C26;
- радикал 2: отщепление атома водорода в положении O50;
- радикал 3: отщепление атома водорода в положении C60;
- радикал 4: отщепление атома водорода в положении C4;
- радикал 5: отщепление атома водорода в положении C43.

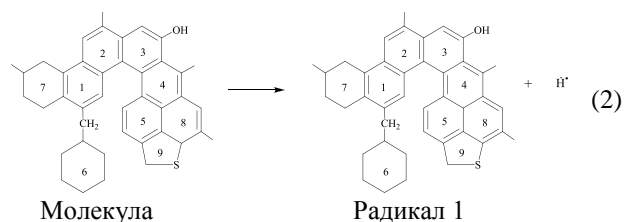
Расчеты радикалов асфальтена выполнялись методом UHF AM1 в программе Gaussian -2003. Полученные в результате оптимизации геометрии полные энергии молекулы и радикалов нефтяного асфальтена представлены в таблице 1.

Табл. 1. Полные энергии молекулы и радикалов нефтяного асфальтена

Частица	E_{total} , ккал/моль	Метод расчета
Молекула	8,3938	RHF AM1
Радикал 1	-10,4035	UHF AM1
Радикал 2	14,2780	UHF AM1
Радикал 3	8,6763	UHF AM1
Радикал 4	43,2935	UHF AM1
Радикал 5	16,8048	UHF AM1

Как видно из представленных в таблице 1 данных, отщепление атома водорода в положении C26 вызывает стабилизацию энергии системы, которая для образующегося радикала даже ниже, чем для исходной молекулы нефтяного асфальтена.

Анализ геометрии образующегося радикала 1 нефтяного асфальтена (рисунок 2) показывает, что в результате отщепления атома водорода в положении C26 шестичленный цикл 8 становится ароматическим, что, по-видимому, и обуславливает сильную стабилизацию образующегося радикала:



Следует отметить, что образование ароматической системы в радикале 1 подтверждается анализом граничных орбиталей молекулы асфальтена и радикала 1 (Рисунок 2).

Как видно из рисунка 3, в молекуле асфальтена ВЗМО с внешними электронами является π -молекулярной орбиталью, локализованной области шестичленного цикла 8 и гетероцикла 9. В радикале 1 ВЗМО также имеет π -природу, однако ее локализация распространяется уже на всю ароматическую систему, включая бензольные кольца 1-5, 8 и гетероцикл 9.

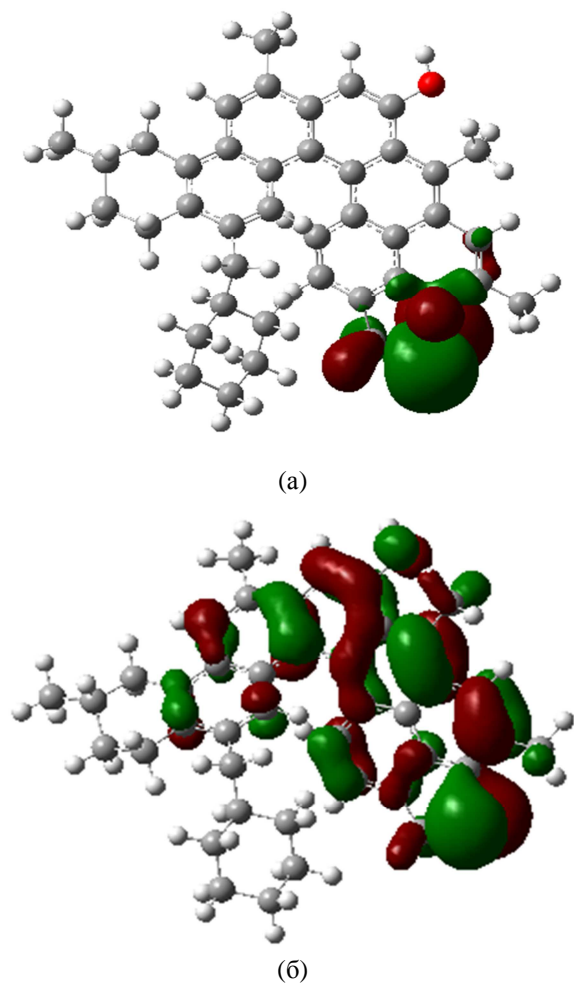


Рис. 2. Пиктограмма верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО): а) молекула асфальтена; б) радикал 1 асфальтена

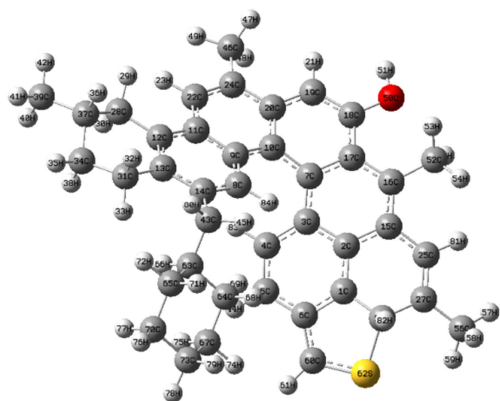


Рис. 3. Пространственная конфигурация радикала 3 нефтяного асфальтена

В результате отрыва атома водорода от молекулы асфальтена в положении С60 (радикал 3) энергия системы практически не изменяется. На рисунке 3 представлена пространственная конфигурация радикала 3 нефтяного асфальтена.

Анализ геометрии образующегося радикала 3 (рисунок 3) и сравнение ВЗМО молекулы и радикала 3 нефтяного асфальтена (рисунок 4) также показывает делокализацию π -связи по ароматической системе всей расчетной структуры. В случае

радикала 3 можно отметить делокализацию неспаренных электронов атома серы в гетероцикле 9 по электронной системе пятичленного кольца. Данный эффект отсутствовал в случае радикала 1, в котором неспаренные электроны серы дислоцировались преимущественно в области гетероатома.

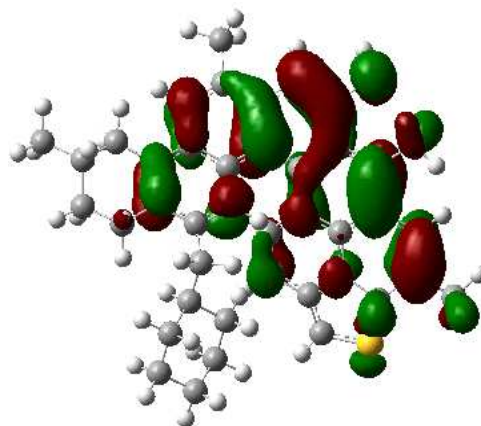


Рис. 4. Пиктограмма верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) радикала 3

На основании анализа пространственной конфигурации и энергетических характеристик образующихся в результате процесса дегидрирования радикалов нефтяного асфальтена можно предположить, что образование атомарного водорода в расплаве нефтяного асфальтена происходит в результате разрыва связей с водородом в молекуле в таких положениях, в которых оставшийся неспаренный электрон сможет делокализоваться по соседним π -связям. Результатом данного процесса является образование в цикле ароматической системы, энергетически более стабильной и выгодной, и делокализация π -связи по ароматической системе всей расчетной структуры

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты показали возможность и вероятный механизм образования атомарного водорода в расплаве смолисто-асфальтеновых веществ, что служит теоретическим обоснованием восстанавливающей способности нефтяных асфальтенов.

Библиографический список

- 1 Карелин В.Г., Петров Л.А., Машков В.М., Тимин Е.И. *Металлизация лисаковских материалов твердым восстановителем*. – Караганда. - **1983**. – С. 11-13.
- 2 Карамзин В.И. *Обогащение руд черных металлов*. - М.: Недра. - **1982**. – 215 с.
- 3 Кочегина Е.В. *Совершенствование технологий термохимической подготовки бурожелезняковых концентратов к металлургическому переделу*: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Караганда, **2010**. – С. 38-61.
- 4 Сергиенко С.Р. *Высокомолекулярные соединения нефти*. - М. Гостоптехиздат. - **1959**. - 410 с.
- 5 Поконова Ю.В. *Химия высокомолекулярных соединений нефти*. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, **1980**. – 172 с.
- 6 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03, Revision A.1*. - Gaussian Inc., Pittsburgh PA. - **2003**.